

La pyrolyse du méthane

De l'hydrogène « gris » à l'hydrogène « turquoise »

Résumé La production d'hydrogène « turquoise » suscite aujourd'hui un intérêt croissant. Cette voie est basée sur la pyrolyse du gaz naturel à haute température pour la coproduction d'hydrogène et de carbone solide. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle est thermodynamiquement beaucoup moins énergivore que l'électrolyse de l'eau. Dans cet article sont abordées les différentes méthodes de pyrolyse du méthane, avec un focus particulier sur la pyrolyse plasma qui permet la coproduction d'hydrogène et de noir de carbone à forte valeur ajoutée avec une faible empreinte carbone.

Mots-clés **Pyrolyse, méthane, plasma, hydrogène turquoise, noir de carbone, décarbonation.**

Abstract **Plasma pyrolysis: from "gray" hydrogen to "turquoise" hydrogen**

The production of "turquoise" hydrogen is now attracting growing interest. This pathway is based on the pyrolysis of natural gas at high temperatures for the co-production of hydrogen and solid carbon. The main advantage of this method is that it is thermodynamically much less energy intensive than water electrolysis. In this article are discussed the different methods of methane pyrolysis with a particular focus on plasma pyrolysis which allows the co-production of hydrogen and high added value carbon black with a low carbon footprint process.

Keywords **Pyrolysis, methane, plasma, turquoise hydrogen, carbon black, decarbonization.**

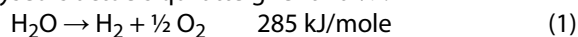
L'hydrogène : du « gris » au « turquoise »

Dans la perspective d'une nécessaire transition vers une « décarbonation » massive de l'énergie, l'hydrogène sera très probablement amené à jouer un rôle clé au cours des prochaines décennies. Malheureusement, la méthode actuelle de production d'hydrogène à échelle industrielle la plus courante, le « steam methane reforming (SMR) » ou reformage à l'eau produit de l'hydrogène couramment qualifié de « gris » car elle s'accompagne, en moyenne à l'échelle mondiale, de plus de 10 tonnes de CO₂ par tonne d'hydrogène !

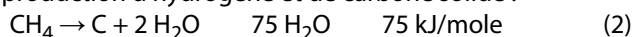
La plupart des compagnies pétrolières et gazières travaillent aujourd'hui sur l'option SMR + CCUS qui consiste à capturer le CO₂ en sortie de procédé pour l'utiliser ou le stocker géologiquement. L'hydrogène ainsi produit est couramment qualifié de « bleu ». Cette option n'est cependant à ce jour pas déployée à l'échelle industrielle. Par ailleurs, des travaux récents par Howards et Jacobson [1] ont montré que loin d'être neutres en carbone, les émissions de gaz à effet de serre provenant de la production d'hydrogène « bleu » sont assez élevées, notamment en raison des émissions dues aux fuites de méthane. À partir d'hypothèses basées sur des taux d'émission de méthane (fuites) de 3,5 % et de potentiel de réchauffement global du méthane (GWP) sur vingt ans, les auteurs ont montré que les émissions totales d'équivalent CO₂ pour l'hydrogène « bleu » ne sont que de 9 à 12 % inférieures à celles de l'hydrogène « gris ».

L'électrolyse de l'eau est évidemment une option idéale à long terme pour la production d'hydrogène « décarboné » (H₂ vert) et le stockage d'électricité renouvelable. Cependant, la réaction de dissociation de l'eau est extrêmement énergivore car elle nécessite 285 kJ par mole (éq. 1), ce qui correspond à environ 40 kWh/kgH₂. Cela constitue un frein pour le développement à grande échelle de cette technologie à court et moyen termes en raison des coûts de production très élevés, estimés entre 3 à 6 US\$ par kg H₂, pour le court et

le moyen terme respectivement, malgré des rendements d'électrolyseurs actuels qui atteignent 70 % :



Une troisième voie émergente pour la production d'hydrogène décarboné, communément qualifiée de « turquoise », suscite aujourd'hui un intérêt croissant. Cette voie est basée sur la pyrolyse du gaz naturel à haute température (éq. 2) pour la coproduction d'hydrogène et de carbone solide :



Le principal avantage de cette méthode est qu'elle est thermodynamiquement nettement moins énergivore que la dissociation de l'eau car elle nécessite environ sept fois moins d'énergie par masse (ou mole) d'hydrogène (38 kJ vs 285 kJ par mole H₂). Un autre avantage est qu'elle permet la coproduction de deux produits potentiellement valorisables : le carbone solide et l'hydrogène.

Les procédés de pyrolyse du méthane

Les procédés de pyrolyse du méthane ou du gaz naturel connaissent un regain d'intérêt en raison notamment du faible coût actuel du gaz naturel par rapport au pétrole, du développement de la filière biogaz, et des infrastructures existantes pour le transport et la distribution du gaz. Un rapport récent [2], commandé par le Département américain de l'énergie et des piles à combustible, présente un état de l'art très complet sur le sujet. Les principales conclusions de ce rapport sont synthétisées ci-après.

On peut classer les différents procédés envisagés à ce jour en cinq grandes catégories.

Décomposition thermique non catalytique

Ce procédé a été depuis très longtemps utilisé dans l'industrie pour produire un noir de carbone de qualité bien particulière appelé « thermal black » [3], couramment utilisé dans des applications allant des pneumatiques à certains équipements

électriques (câblerie...) en passant par les encres. Au fil du temps, le gaz naturel comme matière première a été largement remplacé par des fractions de pétrole lourd, souvent caractérisées par de fortes teneurs en soufre. L'hydrogène produit étant directement brûlé pour fournir l'énergie de décomposition, on ne peut pas réellement considérer cette méthode comme un moyen de production d'hydrogène. Par ailleurs, le traitement des effluents gazeux qui en résultent augmente considérablement la complexité des installations, du fait notamment des fortes teneurs en oxydes de soufre et mercaptans.

Décomposition thermique catalytique

Cette approche a fait l'objet d'un grand nombre de recherches, visant notamment à réduire les températures de réaction et l'énergie de décomposition. De très nombreux catalyseurs métalliques et carbonés ont été considérés. Les catalyseurs métalliques les plus étudiés sont le nickel, le cobalt et le fer. Ils permettent de produire des carbones plus ou moins structurés mais qui n'entrent pas dans le domaine des « noirs de carbone ». Les catalyseurs carbonés les plus couramment utilisés sont les charbons actifs et les noirs de carbone. Enfin, de nombreuses configurations de réacteurs ont été développées : lits fixes, circulants, fluidisés...

Bien que de très nombreuses formulations de matériaux catalytiques hautement actifs aient été utilisées, la désactivation des catalyseurs par le dépôt de carbone et leur stabilité mécanique au cours des phases de recyclage restent des problèmes importants, non totalement résolus à ce jour. Par ailleurs, la récupération du carbone, sa séparation du catalyseur ainsi que la « contamination » du carbone par des fragments de catalyseur restent également problématiques.

L'optimisation de ce type de procédé pour permettre à la fois de produire des carbones valorisables de qualité contrôlée et de l'hydrogène répondant aux spécifications requises reste un défi majeur. Par ailleurs, la décomposition incomplète du méthane en un seul passage augmente sensiblement la complexité des systèmes du fait de la nécessité de mise en place de dispositifs pour la séparation et le recyclage des gaz.

Aujourd'hui, cette approche continue de faire l'objet de nombreuses recherches, particulièrement en Allemagne – TUD (Dortmund), RUB (Bochum) – et développements conduits à l'échelle pilote, notamment par BASF, Linde Group et ThyssenKrupp [4].

Bain de métaux fondus

Cette approche, qui consiste à faire « buller » du méthane à travers une colonne remplie de métal en fusion, fait l'objet de nombreuses recherches, notamment au KIT (Karlsruhe), IASS (Potsdam), TNO (Pays-Bas), BNL (États-Unis) [5-6], et développements à l'échelle pilote, notamment par Czero (États-Unis), Ember-TNO (Pays-Bas).

À l'instar de la décomposition catalytique, de nombreux métaux et alliages métalliques ont été proposés, le rôle du métal pouvant être purement thermique mais également catalytique. Cette technologie est relativement facile à mettre en œuvre et peu énergivore. Elle souffre cependant d'importantes limites liées notamment à la relativement faible température maximale du bain fondu qui, en pratique, peut difficilement dépasser 1 000 °C et qui ne permet généralement pas d'obtenir une conversion totale du méthane. La récupération d'un carbone « valorisable » est également problématique.

À notre connaissance, les technologies les plus avancées restent au stade du pilote et aucun procédé industriel basé sur cette technologie n'a abouti à ce jour.

Solaire à concentration

De nombreuses recherches sur la pyrolyse du méthane à très haute température par énergie solaire à concentration ont été menées, notamment en France au laboratoire PROMES-CNRS par l'équipe de G. Flamant et à l'ETH (Zurich). Ces recherches ont conduit à d'importantes avancées scientifiques, notamment sur la compréhension et l'analyse des mécanismes de nucléation croissance et les transferts radiatifs en présence de particules. Elles ont donné lieu à de nombreuses publications scientifiques [7-9]. Ces travaux n'ont cependant pas dépassé le stade du laboratoire. La gestion et le transport du carbone solide au sein du procédé posent en particulier de sérieux problèmes technologiques. Le contrôle de la qualité des carbones produits et les coûts des centrales solaires restent également des verrous importants pour le déploiement de cette technologie à court et moyen termes.

Plasmas non thermiques

L'utilisation de plasmas froids ou non thermiques a également été envisagée. À notre connaissance, les avancées les plus significatives ont été réalisées au Canada par la startup Atlantic Hydrogen [10] entre 2010 et 2015, qui a développé la technologie jusqu'au stade préindustriel à Fredericton (New Brunswick). Malheureusement, la société a fait faillite en 2015, notamment du fait de problèmes technologiques et d'une trop faible valorisation des carbones produits pour assurer la viabilité économique du procédé. Aujourd'hui, la compagnie russe Gazprom a fait plusieurs annonces dans la presse indiquant un intérêt pour cette approche. À notre connaissance, les recherches dans ce domaine n'ont pas dépassé le stade du laboratoire.

Plasmas thermiques

Les plasmas thermiques permettent la conversion d'énergie électrique en énergie thermique, avec des rendements qui sont d'autant plus élevés que la taille de l'installation est importante. Ils permettent un apport d'énergie flexible et contrôlable à très haute température, à partir de tous types de gaz, et ceci sans émissions directes de CO₂. Ils sont particulièrement adaptés aux procédés endothermiques et nécessitant de (très hautes) températures.

L'idée d'utiliser les plasmas ou les arcs électriques pour la pyrolyse d'hydrocarbures n'est pas récente puisque le premier brevet sur la décomposition des hydrocarbures par plasma thermique a été publié en 1920 par Rose [11] ! De 1920 à 1990, de très nombreux producteurs de noirs de carbone ont continué à explorer cette voie, notamment Goodyear, Ashland Oil and Refining, Continental Carbon, Phillips Petroleum (pour un historique détaillé sur le sujet, voir [12]).

Dans les années 1990, la société d'ingénierie norvégienne Kvaerner (aujourd'hui Aker-Kvaerner) a activement travaillé sur le développement d'une technologie plasma à courant continu DC pour la coproduction de noir de carbone et d'hydrogène à partir de gaz naturel. Les travaux initiaux ont été conduits en collaboration avec l'équipe de J.A. Bakken, à SINTEF-NTNU (Trondheim, Norvège). Un premier pilote plasma de 3 MW a été installé et testé avec succès en Suède dans les installations ScanArc à Hofors en 1992. En 1997, Kvaerner a entrepris la construction d'une première unité

industrielle d'une capacité de 20 000 tonnes de noir de carbone et 70 millions de Nm^3 d'hydrogène par an, installée à Karbomont (Canada). Malheureusement, le développement de la technologie a dû être stoppé en 2003 en raison de problèmes technologiques et économiques, liés principalement à la qualité insuffisante du carbone produit pour le marché du noir de carbone [13-14].

Quasiment simultanément, en 1993, Fulcheri et Schwob ont initié des recherches sur le développement d'un procédé basé sur une technologie plasma triphasée [15]. Cette technologie a fait l'objet de nombreux brevets et articles scientifiques (pour un historique complet sur les recherches et l'évolution de cette technologie, voir [16]).

D'autres recherches ont suivi par la suite, menées par différentes équipes basées au Canada, en Chine, aux États-Unis et en Corée du Sud, qui ont également travaillé sur des dispositifs de laboratoire basés sur différentes technologies plasma (induction, micro-ondes, arc DC).

La technologie plasma à électrodes en graphite

Le dispositif plasma triphasé, développé initialement au PROMES-CNRS puis à Mines-ParisTech, est alimenté par une source électrique triphasée fonctionnant directement à la fréquence du réseau (50 Hz), ce qui présente un avantage de taille en termes de CAPEX et OPEX par rapport aux technologies à courant continu qui nécessitent des redresseurs AC-DC souvent très coûteux. En sortie de cette alimentation électrique, chaque phase est reliée à chacune des trois électrodes en graphite situées en tête du réacteur. Un écoulement d'hydrogène gazeux est introduit axialement à grande vitesse dans la partie supérieure du réacteur. Sous l'effet du courant électrique, cet écoulement gazeux porté à très haute température libère des électrons et devient ionisé pour se comporter comme un excellent conducteur électrique gazeux qui forme un écoulement plasma sous l'effet de l'écoulement d'hydrogène gazeux introduit axialement à grande vitesse. L'amorçage du plasma est initié par contact (court-circuit entre les trois électrodes) ; les trois électrodes sont écartées une fois le plasma établi. Le réglage de la distance inter-électrode permet de « régler » les tensions d'arc. Le courant est, quant à lui, contrôlé à partir de la tension de sortie de l'alimentation électrique. Une vue schématique du dispositif est représentée sur la *figure 1*.

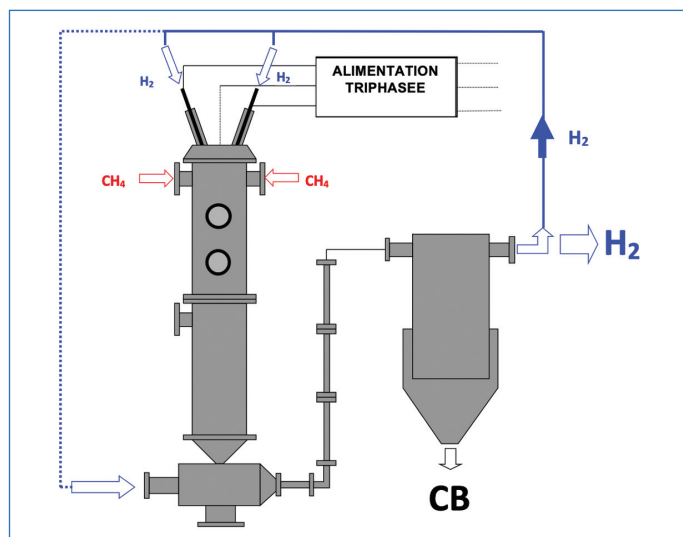


Figure 1 - Schéma de principe du dispositif triphasé.

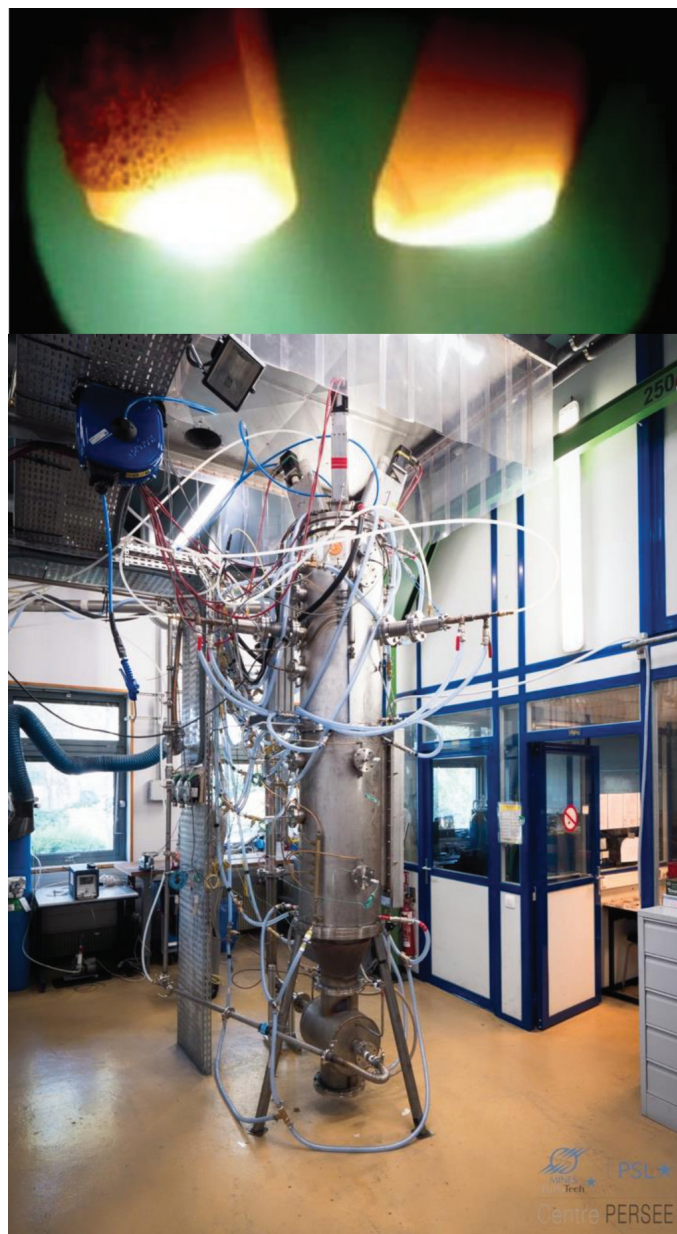


Figure 2 - Vue de la zone plasma : électrodes (haut) et réacteur triphasé (bas).

À noter que contrairement à la plupart des dispositifs plasmas à courant continu DC qui utilisent des électrodes métalliques dont la durée de vie ne dépasse généralement pas quelques centaines d'heures, les électrodes sont ici des éléments consommables du dispositif et leur érosion est compensée par un dispositif d'avance et d'alimentation automatique. Cette érosion reste cependant limitée du fait du mouvement rapide des arcs entre les trois électrodes sous l'effet des alternances de courant et des forces électromagnétiques, chaque électrode agissant successivement comme anode et cathode. Le méthane est injecté en aval du plasma dans des conditions extrêmement contrôlées avant de se décomposer en carbone solide et hydrogène sous l'effet des hautes températures. Un filtre à manche situé en sortie du dispositif permet de séparer le carbone solide de l'hydrogène. La température moyenne de réaction peut varier entre 1 200 et 2 000 °C en fonction de la qualité du noir de carbone recherchée. Cette température est établie à partir des débits entrants (gaz plasma et méthane) et de la puissance injectée dans le plasma. La *figure 2* présente une vue du dispositif et de la zone d'arc.

En 2012, la société californienne Monolith Materials [17] a entrepris le développement industriel de ce procédé pour la



Figure 3 - Vue aérienne du pilote installé en Californie (Seaport).

coproduction de noir de carbone et d'hydrogène, en collaboration avec l'équipe PERSEE à Mines-ParisTech. À court terme en effet, l'économie du procédé dépend largement de la valeur et de la qualité du carbone produit. Le domaine du noir de carbone a été choisi car il constitue, à ce stade, le domaine le plus intéressant compte tenu des volumes du marché (12 millions de tonnes par an) et de la forte valeur ajoutée du carbone avec des prix sur le marché compris entre 500 et 3 000 US\$ par tonne en fonction de la qualité (grade) du noir de carbone.

Un premier pilote d'une puissance d'environ 1 MW a été développé et testé avec succès de 2013 à 2018 à Mountain View-Seaport, au cœur de la Silicon Valley californienne (figure 3). En 2018, les résultats obtenus au stade pilote ont été jugés suffisamment intéressants pour initier la construction d'une première unité industrielle, OC1, installée à Lincoln dans le Nebraska, avec un démarrage de l'installation prévu en 2020 (figure 4) [18].

Un procédé, deux produits potentiellement valorisables

L'hydrogène peut être considéré comme la forme ultime de la « décarbonation » des hydrocarbures. Comme évoqué précédemment, plus de 95 % de l'hydrogène sur le marché mondial est produit à partir d'hydrocarbures, principalement à partir du gaz naturel (SMR) avec des impacts directs considérables en termes d'émissions de CO₂.

D'un autre côté, depuis la révolution industrielle, la production de noirs de carbone a régulièrement augmenté pour atteindre aujourd'hui 12 millions de tonnes (Mt) par an. De nombreuses études montrent que la demande continuera de croître et qu'elle devrait atteindre 20 Mt avant 2030. 90 % de la production de noirs de carbone est utilisée dans l'industrie des pneus ; 95 % étant produits à partir du procédé

« fournaise ». Ce procédé, développé il y a plus d'un siècle, repose sur la combustion incomplète de différents hydrocarbures lourds issus de la distillation de brut. Il est extrêmement polluant en termes d'émissions de SO_x et NO_x et se caractérise par de très mauvais rendements en carbone puisqu'une grande partie de l'hydrocarbure est brûlée pour apporter l'énergie nécessaire au craquage de la fraction restante, avec comme conséquence directe des émissions de CO₂ comprises entre 3 et 5 tonnes CO₂éq par tonne de noir de carbone.

Le principe du nouveau procédé vise à terme à remplacer les procédés de combustion ci-dessus, tous deux caractérisés par d'importants impacts environnementaux, par un nouveau procédé électrique, sans émission directe de CO₂ et permettant l'obtention de rendements en carbone voisins de 100 %.

Le noir de carbone

Le noir de carbone est un matériau nanostructuré possédant un taux de carbone très élevé, généralement supérieur à 98 % [19]. Il se présente généralement sous forme de fines particules quasi sphériques, appelées particules primaires, reliées entre elles par un certain nombre de liaisons fortes pour former des agrégats qui peuvent présenter des structures ramifiées plus ou moins complexes. Ces agrégats peuvent former des agglomérats par des liaisons faibles qui peuvent se briser sous l'effet de contraintes mécaniques. Le diamètre moyen des particules primaires varie entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres en fonction de la qualité (grade) des noirs de carbone.

Le terme de « structure » se réfère à l'organisation des particules primaires au sein de l'agrégat. Une structure élevée correspond à une organisation comprenant un grand nombre de particules très ramifiées et largement entrelacées. Une faible structure correspond à une organisation en particules



Figure 4 - Vue générale de OC1 (Lincoln, Nebraska).

isolées ou en agrégats constitués d'un faible nombre de particules. La *figure 5* représente une image par microscopie électronique à transmission (MET) d'un agrégat de noir de carbone caractéristique ainsi qu'une représentation schématique de la section d'une particule primaire.

Les particules de noir de carbone sont généralement composées de petites cristallites présentant un arrangement atomique turbostratique. Une certaine confusion peut exister dans la littérature entre les termes « noir de carbone » ou « carbon black » et « suie », « soot » ou « black carbon ». Le premier fait en effet référence à un matériau produit dans des conditions contrôlées, tandis que le second fait référence à un résidu fatal de combustion qui peut être dangereux. Nous verrons cependant dans ce qui suit que ces deux types de nanomatériaux carbonés sont généralement issus de mécanismes de croissance très similaires.

Les propriétés des noirs de carbone dépendent fortement des conditions de synthèse (températures, temps de séjours...). Leurs applications industrielles dépendent d'un très grand nombre de paramètres physico-chimiques qui ne seront pas développés ici. Notons cependant que deux paramètres jouent un rôle particulièrement important pour les applications dans les élastomères (pneumatiques) : le diamètre moyen des particules et la structure du noir de carbone. Les noirs de carbone natifs ne présentant généralement aucune porosité, il existe donc une relation directe entre la taille des particules et la mesure de la surface spécifique (BET) généralement exprimée en m^2/g . Pour ce qui concerne l'estimation de la structure moyenne des agrégats, les méthodes les plus utilisées sont basées sur leur capacité d'absorption de liquides. L'estimation de ces deux paramètres clés fait l'objet d'une norme ASTM très largement utilisée par les industriels.

La formation des noirs de carbone à partir du méthane suit un processus de déshydrogénation continu de différents composés hydrocarbonés ultra-rapide. Dans les premières étapes, on assiste à des ruptures d'un certain nombre de liaisons C-H sous l'effet des très hautes températures et à la création de liaisons C-C thermodynamiquement plus stables à haute température pour former ainsi des précurseurs alcènes et alcynes. L'acétylène, particulièrement stable à haute température, apparaît comme un précurseur majeur. Dans l'étape suivante, les premiers précurseurs réagissent entre eux pour progressivement former des composés aromatiques couramment appelés hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Différents mécanismes de formation des HAP ont été identifiés mais le mécanisme principal est appelé « HACA » (H-abstraction-acétylène-addition). La cinétique du mécanisme HACA décroît au fur et à mesure de la croissance des clusters en raison de l'augmentation de la barrière énergétique. Intervient alors un second mécanisme de croissance résultant des collisions entre HAP. Le principal mécanisme d'assemblage des HAP par collision reste sujet à débat. Les forces faibles de type Van der Waals semblent jouer un rôle important ; néanmoins, l'hypothèse de la création de liaisons covalentes semble également possible, en particulier pour les processus à très haute température (2 000 K). Cette étape de collision des premiers HAP est connue sous le nom de processus de nucléation ; ces nucléi étant formés par l'assemblage de dix à vingt cycles aromatiques. L'étape suivante conduit à la formation de nanogouttes de goudron très visqueux par collision coalescente de plusieurs nucléi. La solidification de ces gouttelettes, aussi appelée maturation, se produit par un réarrangement interne de la constitution des HAP selon des couches turbostratiques et par la perte progressive d'hydrogène au sein de la particule. Les particules passent alors

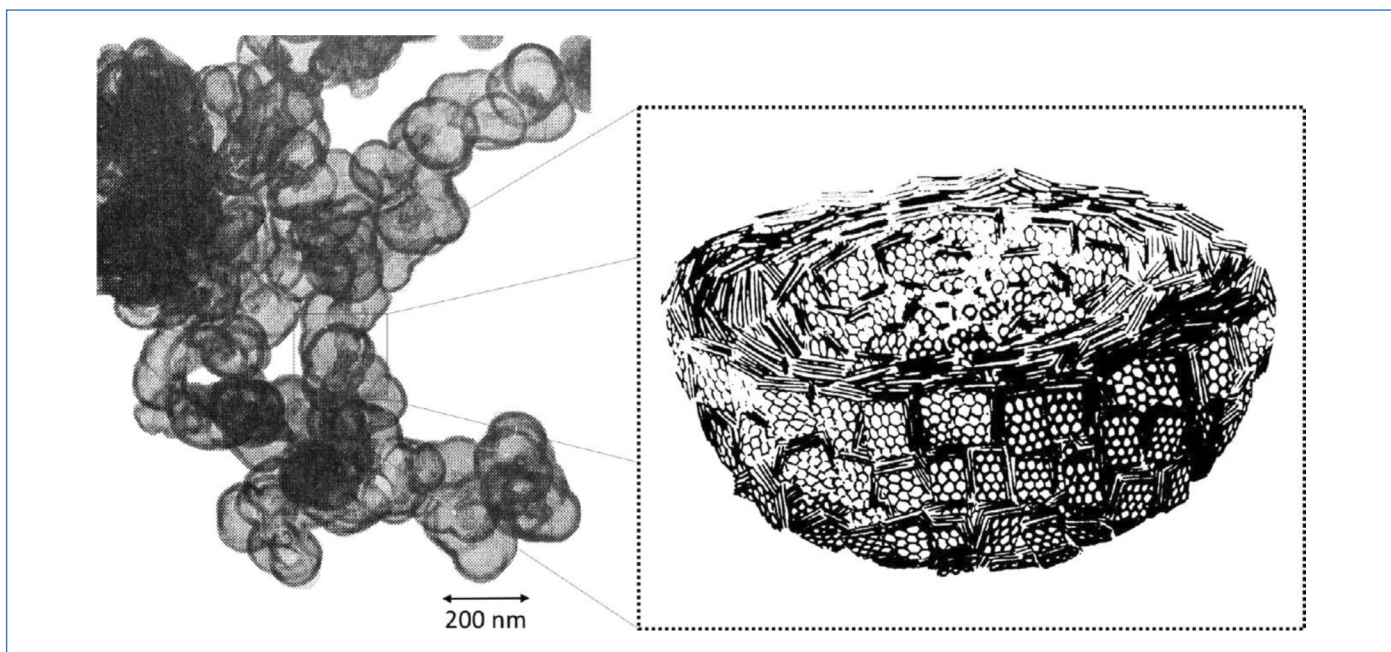


Figure 5 - Image par microscopie électronique à transmission (MET) d'un agrégat de noir de carbone caractéristique et représentation schématique de la section d'une particule primaire (d'après Donnet [2]).

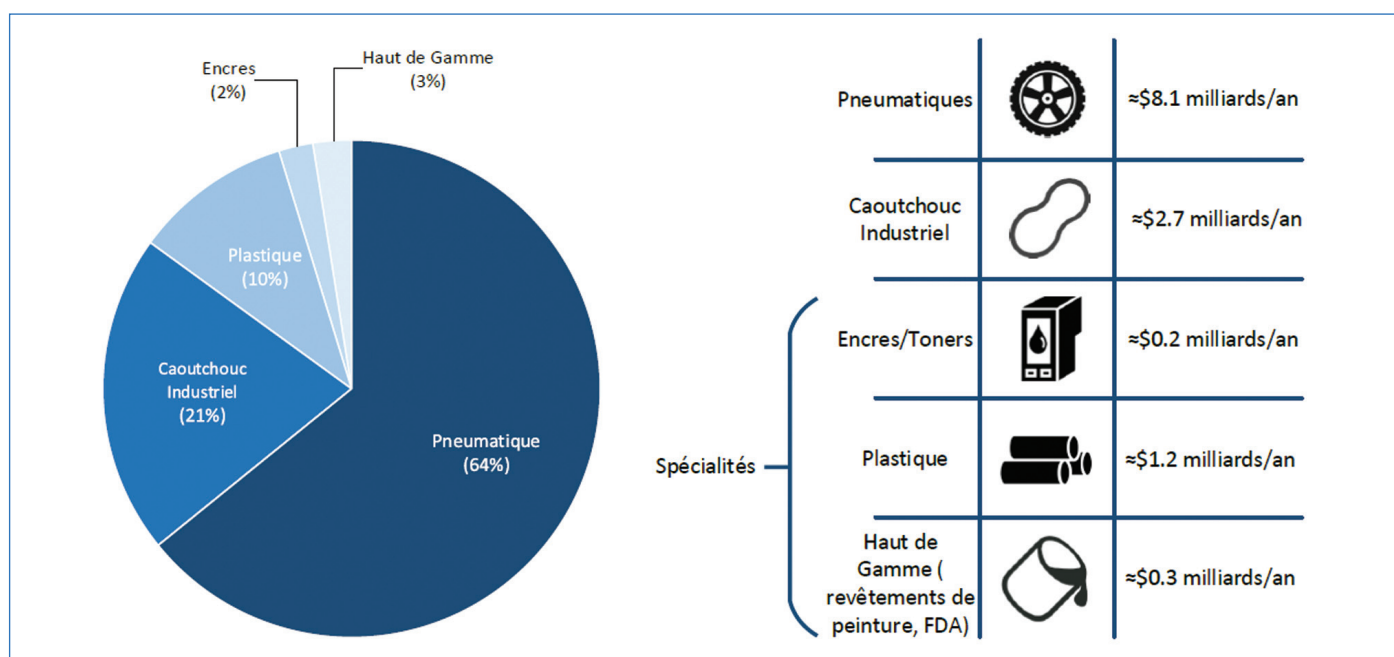


Figure 6 - Principales applications du noir de carbone représentées par chiffre d'affaires sectoriel (production mondiale : 12 millions de tonnes par an).

d'un état visqueux (goudron) à un état quasi solide. Ayant atteint un état quasi solide, le mécanisme de croissance par collision passe d'un mode de coalescence à un processus d'agrégation continue pour former des agrégats qui présentent généralement une organisation fractale comme illustré sur la figure 5.

La production industrielle de noir de carbone a démarré il y a plus d'un siècle. Aujourd'hui, ce secteur fait partie des cinquante industries chimiques les plus importantes en termes de chiffre d'affaires. Le marché mondial est d'environ 12 Mt par an pour un chiffre d'affaires d'environ 13 milliards US\$. L'essentiel de cette production est utilisé dans les élastomères (caoutchouc), principalement les pneumatiques. La figure 6 présente les principaux domaines d'application représentés en fonction du chiffre d'affaires du secteur.

Un procédé disruptif

Le procédé plasma DMD, issu de plus de vingt-cinq ans de R & D conduits au sein du laboratoire PERSEE, permet de produire de l'hydrogène « turquoise » et du carbone solide par pyrolyse du gaz naturel à très haute température sans émissions directes de CO₂ à partir d'une source d'énergie électrique décarbonée. Ce procédé pourrait s'avérer disruptif pour l'industrie du noir de carbone. Cité dans le dernier rapport établi par l'Agence internationale de l'énergie en 2019, il pourrait à plus long terme le devenir pour la production d'hydrogène [20].

Il nécessite, en fonction de la qualité du carbone produit, entre 10 et 30 kWh par kg H₂, ce qui est très inférieur à l'électrolyse de l'eau qui nécessite aujourd'hui environ 55 kWh par kg H₂.

Stockage du carbone dans les sols

Un récent rapport coordonné par l'INRA, à l'initiative de l'ADEME, intitulé « Stocker du carbone dans les sols français. Quel potentiel au regard de l'objectif 4 pour 1000 et à quel coût ? », publié en 2019 [21], rappelle le rôle primordial que pourrait jouer le stockage du carbone dans le sol dans la lutte contre le réchauffement climatique. Le rapport spécial du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) de 2018 établit que pour contenir la hausse de la température en deçà de + 1,5 °C par rapport à la période préindustrielle, il serait nécessaire d'atteindre la neutralité carbone à l'échelle du globe en 2050. L'accord de Paris de 2015 mentionne, dans son article 4, l'objectif d'atteindre la neutralité carbone avant la fin du siècle, pour rester bien en dessous de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels. Dans le cadre du projet de loi relatif à l'énergie et au climat de 2019, la France remplace l'objectif de division par quatre des émissions de GES entre 1990 et 2050 (facteur 4) par un objectif de neutralité carbone en 2050. Parallèlement, la stratégie mise en place en 2015 pour atteindre la neutralité carbone suppose à la fois :

- de réduire drastiquement les émissions de CO₂ liées à l'usage des énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz), à la déforestation et à la disparition des zones humides, ainsi que les émissions des autres GES (CH₄ et N₂O), d'origine majoritairement agricole ;
- d'accroître simultanément le puits de CO₂ que constitue la biosphère continentale.

Parallèlement à la photosynthèse qui se déroule dans la partie aérienne des plantes, des recherches récentes démontrent le rôle primordial du carbone dans les sols, notamment au regard de la diversité microbologique vivante (bactéries, champignons...) qui se développe en symbiose avec les végétaux, et qui joue un rôle clé pour le transport de l'eau et des nutriments inorganiques vers les racines.

Une idée émergente envisagée au sein de notre équipe consiste à étudier la possibilité de stocker directement le carbone – ex pyrolyse – dans les sols. L'utilisation du carbone solide dans les sols pourrait permettre d'accroître la croissance des cultures tout en stockant le carbone solide dans les sols de manière utile, durable et sûre, à l'instar du carbone d'origine organique.

Ce procédé utilisant du méthane (CH₄) comme matière première et de l'électricité (décarbonée), sa viabilité économique actuelle dépend largement du coût du gaz naturel, du coût de l'électricité, et de la valeur du carbone produit. Rappelons qu'en termes de masse, 1 tonne de méthane permet de produire 250 kg d'hydrogène... et 750 kg de carbone !

Ainsi à court terme, le développement de cette technologie repose sur la production de noir de carbone, nanomatériau carboné massivement utilisé dans l'industrie (12 Mt par an) et présentant une importante valeur ajoutée.

À moyen terme, en fonction des décisions politiques qui pourraient être prises (taxe carbone...) et des conditions économiques (prix de l'électricité, gaz, hydrogène), le développement de cette technologie devrait s'orienter vers la production massive d'hydrogène. Se posera alors la question fondamentale de l'utilisation du carbone solide à de très grandes échelles. Sur la base d'une production annuelle d'hydrogène de 80 Mt (production actuelle), la production d'hydrogène par pyrolyse du méthane conduirait à la production de 240 Mt de carbone par an, ce qui est vingt fois supérieur au marché mondial du noir de carbone. Dans cette perspective, plusieurs pistes sont actuellement à l'étude dans notre équipe, comme par exemple l'utilisation du carbone dans les matériaux de construction (béton, ciments...), ou encore l'utilisation du carbone comme amendement dans les sols, à l'instar de ce qui peut être fait avec du biochar ou de la lignite (voir encadré).

[1] R.W Howards, M.Z. Jacobson, How green is blue hydrogen?, *Energy Sci. Eng.*, **2021**, <https://doi.org/10.1002/ese3.956>.

[2] R.A. Dagle et al., *An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products*. United States: N. p., Web, **2017**, doi:10.2172/1411934.

[3] J.B. Donnet, *Carbon Black: Science and Technology*, 2nd ed., CRC Press, **1993**.

[4] A. Bode et al., Research cooperation develops innovative technology for environmentally sustainable syngas production from carbon dioxide and hydrogen, 20th World Hydrogen Energy Conference, Gwangju Metropolitan City (Corée), 16-21 juin **2014**.

[5] M. Plevan et al., Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: experiments and kinetic analysis, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2015**, *40*, p. 8020-33.

[6] M. Steinberg, Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming, *Int. J. Hydrog. Energy*, **1999**, *24*, p. 771-777.

[7] A. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen: a review, *Solar Energy*, **2005**, *78*, p. 603-615.

[8] S. Abanades et al., Experimental analysis of direct thermal methane cracking, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, *36*, p. 12877-886.

[9] S. Rodat et al., A pilot-scale solar reactor for the production of hydrogen and carbon black from methane splitting, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2010**, *35*, p. 6748-758.

[10] www.technologyreview.com/s/413344/turning-natural-gas-green

[11] J.R. Rose, Process of and apparatus for producing carbon and gaseous fuel, US Patent 1352085, **1920**.

[12] J. Gonzalez-Aguilar et al., Carbon nanostructures production by gas-phase plasma processes at atmospheric pressure, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **2007**, *40*(8), 2361.

[13] B. Gaudernack, S. Lynum, Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere, *Int. J. Hydrog. Energy*, **1998**, *23*, p. 1087-93.

[14] S. Lynum et al., Production of carbon black, Patent WO-9320154, **1993**.

[15] L. Fulcheri, Y. Schwob, From methane to hydrogen, carbon black and water, *Int. J. Hydrog. Energy*, **1995**, *20*, p. 197-202.

[16] L. Fulcheri et al., Three-phase ac arc plasma systems: a review, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2015**, *35*, p. 565-585.

[17] <https://monolithmaterials.com>

[18] Upgrading natural gas to carbon and hydrogen with sustainable technology from natural gas pyrolysis, AIChE Ammonia Production, 13 nov. **2019**, www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/08/20191113.0935-Hanson_2019_AIChE_Ammonia-Synthesis_Pyrolysis.pdf

[19] "What is Carbon Black... not just a scientific name for soot?", Degussa AG/Advanced Fillers & Pigments, Technical Booklet.

[20] IEA, *The future of hydrogen*, Report de l'IEA pour le G20, Japon, **2019**, www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen

[21] S. Pellerin, L. Bamière et al., Stocker du carbone dans les sols français. Quel potentiel au regard de l'objectif 4 pour 1000 et à quel coût ?, *Synthèse du rapport d'étude*, INRA (France), **2019**.

Laurent FULCHERI,

Directeur de recherche, Université PSL, Mines ParisTech, PERSEE, Centre Procédés, Énergies renouvelables et Systèmes énergétiques, Sophia Antipolis.

* laurent.fulcheri@mines-paristech.fr